

# Al 改性柠条生物炭对 P 的吸附特性及其机制

王彤彤<sup>1,4</sup>, 崔庆亮<sup>2,3</sup>, 王丽丽<sup>2,3</sup>, 谭连帅<sup>1</sup>, 孙层层<sup>1</sup>, 郑纪勇<sup>1,2,3\*</sup> (1.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.中国科学院水利部水土保持研究所, 黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西 杨凌 712100; 3.中国科学院大学, 北京 100049; 4.长江水利委员会长江科学院, 重庆分院, 重庆 400026)

**摘要:** 为高效利用生物质能源, 以常见农林废弃物柠条为原料, 在 650℃、3h 条件下, 采用限氧热裂解法制备生物炭, 通过直接修饰法用 Al 改性柠条生物炭, 进行批量吸附 P 实验. 利用 4 种等温吸附模型(Langmuir、Freundlich 模型、Temkim、D-R 模型)和 4 种吸附动力学模型(准一级动力学、准二级动力学、Elovich 模型、颗粒内扩散模型)以及 pH 值、添加量影响试验, 探讨 Al 改性生物炭对 P 的吸附特性. 同时, 使用 FTIR 红外、元素分析、SEM 和比表面积及孔径分析等技术表征了生物炭的理化性质, 揭示了 Al 改性生物炭对 P 的吸附机理, 并对比了多种改性生物炭对 P 的吸附效果. 结果表明: 柠条生物炭(NB)对 P 的吸附量很低, Al 改性柠条生物炭(Al-NB)最佳改性比例为 0.2:1, 对 P 的吸附量是 NB 的 8.35 倍. Langmuir 模型能够很好的描述 Al-NB 对 P 的等温吸附过程; Al-NB 对 P 的吸附动力学符合准一级动力学模型, 说明其吸附通过边界扩散完成的单层吸附. Al-NB 对 P 的理论最大吸附量为 19.97mg/g, 平衡时间为 24h. 随着添加量的增大, Al-NB 对 P 的吸附量不断减小, 去除率逐渐增加, 2.5g/L 为最佳添加量; 最适 pH 为 4~10, 当 pH=7 时, 达到最大; 吸附 P 后, 溶液的 pH 值向中性范围倾靠, 有一定缓冲作用. 吸附机理包括: 静电吸附作用, 配体交换(羟基), P 与阴离子(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)交换, 颗粒内表面络合作用等. 以为水体富营养化治理提供科学依据.

**关键词:** 生物炭; 柠条; Al 改性; 吸附特性; 磷; 机制

中图分类号: X71 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2018)06-2210-13

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20180411.001

**Adsorption characteristics and mechanism of phosphate from aqueous solutions on Al modification biochar produced from *Caragana Korshinskii*.** WANG Tong-tong<sup>1,4</sup>, CUI Qing-liang<sup>2,3</sup>, WANG Li-li<sup>2,3</sup>, TAN Lian-shuai<sup>1</sup>, SUN Ceng-ceng<sup>1</sup>, ZHENG Ji-yong<sup>1,2,3\*</sup> (1.College of Natural Environment and Resources, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2.State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on the Loess Plateau, Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences and Ministry of Water Resource, Yangling 712100, China; 3.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4.Chongqing Branch, Changjiang River Scientific Research institute of Changjiang Water Resources Commission, Chongqing 400026, China). *China Environmental Science*, 2018,38(6): 2210~2222

**Abstract:** In order to utilize the waste biomass resources efficiently, *Caragana Korshinskii* was selected as raw material to produce biochar at 650℃ for 3h by oxygen-limited pyrolysis, using Al modified caragana biochar by direct modification method, and the adsorptions of phosphate in aqueous solutions were evaluated. The effects of initial phosphate concentration and contact time in batch sorption experiments were investigated by the four kinds of isothermal adsorption model (Langmuir, Freundlich, Temkim, D-R model) and the four kinds of adsorption kinetics model (Pseudo first-order, Pseudo second-order, Elovich model, Intraparticle diffusion model), respectively. In addition, the adsorption properties of Al modified biochar on phosphate were investigated by the effects of isothermal adsorption, adsorption kinetics, pH and addition concentration, respectively. The influencing factors of adsorption characteristics about caragana biochar (NB) and Al modification caragana biochar (Al-NB) were discussed by characterized for their elemental composition, functional groups, surface area, surface morphology and scanning electron microscope. The results showed that the adsorption capacity of NB to phosphate was very low; however, when the optimum modification ratio of Al-NB was

收稿日期: 2017-10-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(41571225); 国家重点研发计划项目(2016YFC0501702); 科技部科技支撑计划项目(2015BAC01B01)

\* 责任作者, 副研究员, zhjy@ms.iswc.ac.cn

0.2:1, the adsorption capacity reached the largest, which is 8.35 times higher than that of the unmodified NB. The adsorption kinetics was best fitted by the pseudo-first order model, while the isothermal adsorption was best described by Langmuir isotherms, indicating that the beneficial adsorption process was monolayer via the boundary diffusion. The adsorption equilibrium was reached in 24h, and the maximum adsorption capacity of reached 19.97mg/g. With the increase of Al-NB addition amount, the adsorption capacity of phosphate decreased and the removal rate gradually increasing. The best addition amount was 2.5g/L. The optimum pH was 4~10, and the adsorption capacity reached the largest when pH=7. After adsorption phosphate, the pH of the solution was leaned to the neutral range and had a certain buffer effect. The mechanism of phosphate adsorbed by Al-NB mainly includes: electrostatic attraction, ligand exchange (hydroxyl), anion exchange ( $\text{NO}_3^-$ ), as well as the inner-sphere surface complex formation process. It was demonstrated that Al-NB could be considered as a promising material to immobilize phosphate in contaminated Eutrophication water.

**Key words:** biochar; *Caragana Korshinskii*; Al modification; adsorption characteristics; phosphate; mechanism

在大多数生态系统中,磷(主要是磷酸盐)是动植物体生长必不可少的营养元素之一<sup>[1]</sup>,然而,磷是大多数湖泊和淡水体系富营养化的控制因子<sup>[2]</sup>,富集会导导致水体富营养化加剧,致使水质恶化,危害人类和动植物的健康<sup>[3]</sup>,降低了水资源价值并增加治理成本,成为世界范围内严重的环境问题<sup>[1,4]</sup>.目前去除水体中磷的主要技术<sup>[5-7]</sup>中吸附法因高效快捷、设备简单、运行可靠<sup>[8-10]</sup>、成本较低<sup>[3]</sup>、能回收利用磷资源而备受关注<sup>[11]</sup>,Ma 等<sup>[12]</sup>认为其是最有效的除磷方法.吸附材料的选择是吸附法的关键<sup>[6]</sup>,利用原料广泛、比表面积大、多孔结构、富含官能团、具有较高环境稳定性的生物炭吸附污染物已受到了广大学者的青睐<sup>[13-14]</sup>.

生物炭(biochar)是指生物质在缺氧或无氧条件下经中高温热裂解得到的一类富含碳素的、稳定的、高度芳香化的固体产物<sup>[15]</sup>.Li 等<sup>[16]</sup>,Han 等<sup>[17]</sup>,Mohan 等<sup>[18]</sup>和 Mukherjee 等<sup>[19]</sup>均报道了生物炭表面主要是净负电荷,在废水处理中,对常见的阴离子污染物( $\text{PO}_4^{3-}$ )去除很有限,仅是依靠较大比表面积的物理吸附.Namasivayam 等<sup>[20]</sup>用椰壳纤维与坚果壳为原料制备的活性炭吸附除磷,但除磷效果不稳定且容易洗出.Yao 等<sup>[21]</sup>报道了由 13 种不同类型生物质制得的生物炭去除水中磷的效果,发现其对磷的吸附能力有限,与常规吸附材料相比没有显著的优越性.为了拓展生物炭在含磷污水领域的应用,有学者尝试对生物炭进行改性来提高磷吸附能力<sup>[16,22]</sup>.化学改性可利用炭材料表面特性引入对磷有吸附固定能力的铁、铝、镁等羟基氧化物,从而强化炭材料磷吸附作

用,赋予其特定功能<sup>[16,22-24]</sup>.目前国内外对生物炭的改性方法主要集中在铁改性和镁改性, Wang 等<sup>[25]</sup>,Chen 等<sup>[26]</sup>和 Zhang 等<sup>[27]</sup>报道过用铁、镁盐对生物炭改性表现出优良磷吸附性能,且改性方法简便易行、成本可控.余国文等<sup>[22]</sup>以氯化铝为改性剂,采用水解共沉淀法对竹炭改性,改性后竹炭对 P 的吸附量为 10.0mg/g,是改性前的 1.3 倍;其认为针对不同除磷要求开发新型低廉高效磷吸附生物炭材料正成为关注的焦点.目前,国内对铝改性生物炭的相关研究还较少.

柠条(*Caragana korshinski*)作为先锋树种,在我国北方干旱半干旱区防风固沙、涵养水分、水土保持中发挥显著作用<sup>[28]</sup>.然而,柠条资源的利用率还不到 40%,很多处于荒芜状态<sup>[28]</sup>.探索柠条资源的高效利用途径有助于促进我国北方生态文明建设.因此,本试验以柠条为原料,采用限氧升温法制备生物炭,通过 Al 直接修饰法改性生物炭,确定最佳改性比例.开展 Al 改性生物炭对 P 的批量吸附试验,同时利用 SEM,BET 比表面积和孔径分析,元素分析,XRD,FTIR 等技术对样品进行表征分析,探究其对水溶液中 P 的吸附特性和机制.以等温吸附模型和吸附动力学模型对试验数据进行拟合,反映吸附特性,分析添加量和 pH 值对吸附量的影响,阐明其吸附机制,以期为废弃物柠条的资源化和高效利用,水体富营养化治理,发展生态循环经济提供理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 生物炭材料与制备

本文选取的原料包括:柠条采自宁夏回族自治区固原市上黄村,20年限。

### (1) 柠条生物炭的制备

参考文献[13]的炭化工艺,将足量柠条原料切成指节大小长度,用蒸馏水冲洗若干次后烘干。填满于带盖的铁盒中,加盖密闭,放入南京博蕴通GF11Q-B箱式气氛炉中热解,设置热解温度为650℃,恒温时间为3h,恒定升温速率为10℃/min,通入氮气保护塑造厌氧环境。采用三段式程序升温热裂解法,统一升温时长为1h,降温时长为1h,之后冷却至室温。将生物炭材料用粉碎机破碎成粉末。注意,制备的生物炭不经过蒸馏水淋洗过程。为叙述方便,柠条生物炭简称为NB。表1列举出

NB的主要化学组成成分。

### (2) 直接修饰法制备Al改性柠条生物炭

每次取足量生物炭粉末,过1mm筛子,加入100mL的三角瓶,设计7个梯度的AlCl<sub>3</sub>溶液(以Al元素计,铝炭比为0:1,即未改性生物炭),铝炭比为0:1、0.0135:1、0.027:1、0.054:1、0.1:1、0.2:1、0.27:1,分别将柠条生物炭浸泡在相应浓度梯度的AlCl<sub>3</sub>溶液中,超声振动6h,然后静置30min,过滤,用蒸馏水清洗一次,倒入玉坩埚,在95℃干燥箱中直至完全烘干,呈干燥固体状态,冷却至室温备用,即可得到7种不同铝炭比的Al改性生物炭。为叙述方便,Al改性柠条生物炭简称为Al-NB。

表1 柠条生物炭化学性质  
Table 1 Chemical property of NB

生物炭	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	S(%)	O/C	N/C	(O+N)/C	H/C	pH值	CEC(cmol/kg)
NB (650℃/3h)	62.56	1.98	14.55	2.39	0	0.23	0.04	0.27	0.03	8.99	38.93

## 1.2 生物炭表征

微观形貌表征:采用日本电子JSM-6510LV型SEM,额定扫描电压为20kV。

生物炭样品比表面积、孔体积、孔径表征:

采用国家标准方法GB/T 19587-2004,“气体吸附BET法”测定,吸附气体采用氮气,仪器为北京金埃谱公司V-Sorb 2800P型比表面积及孔径分析仪。表2列举出NB和柠条的表面特征测试结果。

表2 柠条生物炭和柠条的表面特征测试结果  
Table 2 Surface characteristics of the biochar and *Caragana korshinskii*

表面特征	测试项目	单位	类型		备注
			NB(650℃,3h)	柠条	
比表面积分析	单点BET比表面积	m/g	127.015	2.870	相对压力(P/P <sub>0</sub> )=0.250;其中P为吸附压力,P <sub>0</sub> 为吸附质饱和蒸汽压 数据取点范围0.055~0.201 单层吸附模型计算 孔径范围为2~55 孔径范围为2~55
	多点BET比表面积		133.491	1.917	
	Langmuir比表面积		175.947	2.851	
	BJH吸附累积孔内表面积		14.655	21.053	
	BJH脱附累积孔内表面积		3.211	13.915	
孔体积分析	最高单点吸附总孔体积	cm/g	0.139	0.025	当P/P <sub>0</sub> =0.964时,小于临界孔径55的总孔体积 孔径范围为2~55 孔径范围为2~55
	BJH吸附累积孔体积		0.088	0.034	
	BJH脱附累积孔体积		0.075	0.024	
孔径分析	单点总孔吸附平均孔直径	nm	4.169	-	由4V/A计算获得,其中A值分别对应每项为吸附BET比表面积值、吸附累积孔内表面积值、脱附累积孔内表面积值;V为气体吸附量
	BJH中孔吸附平均孔直径		24.036	-	
	BJH中孔脱附平均孔直径		109.712	-	

元素含量表征:采用美国赛默飞世尔科技公司(Thermo Scientific) Flash 2000型元素分析仪

测定 BC 的 C、H、O、N、S 元素含量.采用美国 Agilent 公司 720 型 ICP-OES 仪器测定 NB 和 Al-NB 的 Al 和 P 元素含量.本部分样品被送往上海荟铭检测设备有限公司进行测定分析及数据处理.

物相结构表征:采用美国 RIGAKU 公司 D/max 2400 转靶全自动 X 射线粉末衍射仪分析 (XRD) 测定.扫描步长为 0.02,扫描速度为 2deg/min,电压为 30~40kV,电流为 30~40mA,接受狭缝宽度为 0.15,测定结果使用 Jade6.0 软件分析.

官能团定性表征:将样品烘干 3d,研磨过 1mm 筛,用 KBr 压片法在美国 Bruker 公司的 Vertex70 红外光谱仪上进行测定,波数范围为 4000~400 $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率 2 $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为 16.

### 1.3 吸附试验

选择  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  来配置不同浓度的标准 P 溶液.配置方法参考[29],溶液中主要存在的离子是  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$ .

#### (1)最佳改性比例 Al-NB 生物炭的确定

准确称取 0.1000g 上述 7 种不同比例的 Al-NB 于 250mL 锥形瓶,分别加入到体积为 50ml 的 50mg/L 的 P 溶液,将锥形瓶用塑料膜封口放入 25 $\text{C}\pm 1\text{C}$  的气浴恒温振荡器中,以 150r/min 的转速振荡 24h,然后过 0.45 $\mu\text{m}$  滤膜,取上清液稀释后,用于分析吸附后溶液的浓度.每个处理设 3 个平行,和空白处理(生物炭+ $\text{H}_2\text{O}$ ),应用统计学方法取均值进行分析.采用钼酸铵分光光度法(GB11893-89)测定滤液中总 P 的浓度,仪器为美国 PE 公司 LAMBDA 25 紫外可见分光光度计.并根据吸附试验前后 P 浓度的差值计算吸附量和去除率:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$\text{去除率} = 1 - \frac{C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $Q_e$  为吸附平衡的吸附量,mg/g; $C_0$  为初始溶液浓度,mg/L; $C_e$  为吸附平衡时溶液浓度,mg/L; $V$  为溶液体积,L; $m$  为生物炭用量,g.

#### (2)等温吸附试验

P 溶液的初始质量浓度分别设为 1,2,5,10,20,

50,80,120,200mg/L,称取最佳改性比例的 Al-NB 0.1000g,吸附时间为 24h.温度为 25 $\text{C}$ .其余方法同上.

#### (3)吸附动力学试验

吸附时间设置为 1,3,5,7,10,15,20,24,48h.称取最佳改性比例的 Al-NB 0.1000g,P 溶液的初始质量浓度为 50mg/L,温度为 25 $\text{C}$ .其余方法同上.

#### (4)不同添加量对重金属吸附的影响

分别取 0.04,0.08,0.12,0.16,0.2,0.3g 的最佳改性比例的 Al-NB,设置 P 溶液的初始质量浓度为 50mg/L,吸附时间为 24h.温度为 25 $\text{C}$ .其余方法同上.

#### (5)溶液初始 pH 的影响

采用 1% $\text{HNO}_3$  和 1% $\text{NaOH}$  溶液,调节 P 溶液的初始 pH 值,调节溶液初始 pH 值为 1~12,称取备选 NB0.1000g,P 溶液的初始质量浓度为 100mg/L,吸附时间为 24h,温度为 25 $\text{C}$ .其余方法同上.

#### (6)吸附机理探索

将原始柠条生物炭,Al 改性柠条生物炭,吸附 P 的 Al 改性柠条生物炭,三种样品分别测试 FTIR,表征生物炭的吸附点位和吸附 P 的机理.

化学试剂  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、四水合钼酸铵、酒石酸锶钾、浓硫酸、抗坏血酸等均为分析纯(北京化工厂),试验用水均为二次去离子水.

### 1.4 模型分析

1.4.1 等温吸附模型 吸附剂的吸附量随着被吸附物浓度的增大而增大,最后达到吸附平衡.为了更好的研究吸附剂的吸附行为,常见的等温吸附模型<sup>[13,30]</sup>有:

#### (1)Langmuir 吸附方程

$$Q_e = \frac{aQ_m C_e}{1 + aC_e} \quad (3)$$

式中: $Q_e$  为吸附平衡的吸附量,mg/g; $Q_m$  为最大吸附量,mg/g; $C_e$  为吸附平衡时溶液浓度,mg/L; $a$  代表 Langmuir 吸附平衡常数.

通过 Langmuir 方程可进一步计算出吸附反应的平衡常数  $R_L$ ,即  $R_L = 1/(1+a \times C_0)$ .无量纲参数分离因子  $R_L$  可用来进一步表述吸附剂的吸附性能<sup>[31]</sup>.若  $R_L$  值在 0~1 范围内,说明该吸附过程为

有益吸附,  $R_L=1$  表示线性吸附,  $R_L=1$  表示不可逆吸附<sup>[13]</sup>.

(2) Freundlich 吸附方程

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中,  $K_F$  和  $n$  是 Freundlich 常数, 分别代表吸附剂的吸附能力和吸附强度.

(3) Temkim 吸附方程

$$Q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (5)$$

式中,  $A$  为平衡结合常数, mg/L;  $B$  是 Temkim 方程系数, 与吸附热有关.

(4) Dubinin-Radushkevich (D-R) 吸附方程

$$\ln Q_e = \ln Q_0 - \beta \varepsilon^2 \quad (6-1)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (6-2)$$

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{0.5}} \quad (6-3)$$

式中:  $\beta$  是 D-R 方程系数,  $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ;  $Q_0$  是最大单位吸附量,  $\text{mmol}/\text{g}^1$ ;  $\varepsilon$  是 Polanyi 吸附势;  $R$  为理想气体常数  $8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $T$  为绝对温度;  $E$  是吸附自由能,  $\text{J}/\text{mol}$ .

1.4.2 吸附动力学模型 吸附剂的吸附量随着被吸附物时间的增大而增大, 最后达到吸附平衡. 为了明确吸附过程的反应级数和吸附机制, 采用的吸附动力学模型<sup>[13,30]</sup>如下:

(1) 准一级动力学方程

$$Q_t = Q_e \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k_1}{2.303} t\right) \right] \quad (7)$$

式中:  $Q_t$  为  $t$  时的吸附量,  $\text{mg}/\text{g}$ ;  $Q_e$  为吸附平衡的吸附量,  $\text{mg}/\text{g}$ ;  $k_1$  为准一级吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ .

(2) 准二级动力学方程

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (8)$$

利用准二级动力学参数可以计算初始吸附速率

$$h: h = k_2 Q_e^2$$

式中:  $k_2$  为准二级吸附速率常数  $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ .

(3) Elovich model

$$Q_t = \frac{1}{b} \ln(abt + 1) \quad (9-1)$$

当  $abt \gg 1$  时, 上述方程可以简化为:

$$Q_t = \frac{1}{b} \ln ab + \frac{1}{b} \ln t \quad (9-2)$$

式中:  $a$ 、 $b$  为 Elovich 方程常数, 分别表示初始吸附速率  $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$  及解吸常数  $\text{g}/\text{mg}$ .

(4) 颗粒内扩散模型

$$Q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (10)$$

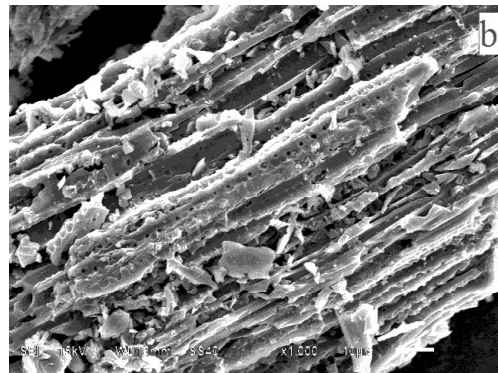
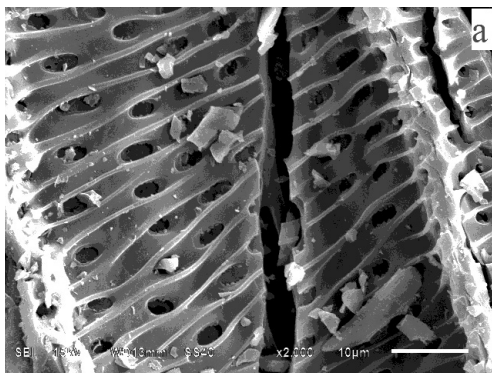
式中:  $k_i$  为颗粒内扩散速率常数,  $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})$ ;  $C$  为常数, 表示吸附剂的边界层数, 对生物炭来说,  $C$  会随生物炭表面异质性和亲水性基团的增加而降低,  $C$  值越大说明边界层对吸附的影响越大.

## 1.5 数据处理

本试验数据采用 Excel 和 SPSS 18.0 统计分析, 等温吸附和吸附动力学曲线用 Origin Pro 8.5 拟合并作图.

## 2 结果与分析

### 2.1 AI-NB 生物炭的表征



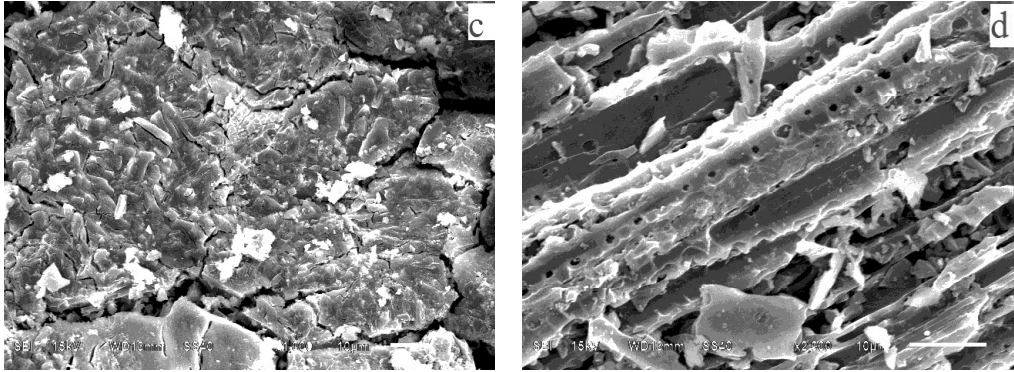


图 1 不同改性比例 Al-NB 的 SEM

Fig.1 SEM images of different modified ratio on Al-NB

a: Al-NB(0:1),即未改性生物炭,2000 倍;b-c: Al-NB(0.2:1),1000 倍,不同点位;d: Al-NB(0.2:1),图 b 放大 2000 倍

**2.1.1 SEM 分析** 由图 1(a)可见,Al-NB(0:1)即未改性生物炭有纤维管状结构的薄片,清晰的多孔结构,表面富含颗粒,因为是 650℃ 高温下热裂解的,有明显的断层.对比图 1(b、c)和 1(a)可以发现 Al-NB 表面泛着刺眼的白色光斑,而这种光斑很有可能是  $Al^{3+}$  产生的金属光泽,因为在相同热解温度和时间条件下制备的生物炭,除了 Al 改性修饰处理外,其余处理均相同,这间接证明  $Al^{3+}$  被修饰到 NB 表层.图 1(d)是图 1(b)的放大处理,清楚的看到 Al-NB 的部分孔隙被某种物质填充,而这种填充物质,很可能是  $Al^{3+}$ . 综上可观察到 Al-NB 的表面颗粒带金属光泽,许多孔隙和颗粒被包裹,均匀一体,且保留 NB 多孔的特性.很可能是因  $Al^{3+}$  被修饰到 NB 表面所引起的.

**2.1.2 元素分析** NB 和 Al-NB 的元素分析结果见表 3.可以明显看出,Al-NB 生物炭的 Al 元素含量增加,增长了 63.4 倍,证明  $Al^{3+}$  被修饰到柠条生物炭.此外,Al 改性前后,P 元素含量变化不大,差异可能是由 Al 修饰剂中含有部分杂质所致.

表 3 Al-NB 生物炭的 ICP 元素组成

Table 3 Al modified NB elementary compositions by ICP

元素含量(mg/kg)	样品类型	
	NB	Al-NB
Al	650.9425	41263.1579
P	1447.9375	1470.2983

**2.1.3 XRD 分析** Al 改性柠条生物炭前后的

XRD 如图 2 所示,从 XRD 图谱中可以明显看出,标竖线的峰为氢氧化铝特征峰,表面负载在柠条生物炭上的铝主要以氢氧化铝形式存在.这与余国文等<sup>[22]</sup>研究铝改性竹炭结果一致,结晶程度最高的是氢氧化铝.Li 等<sup>[16]</sup>研究 Mg/Al-LDHs 双金属氢氧化物改性甘蔗生物炭与本研究的 XRD 出峰位置和峰形极其相似,表明 Al 以氢氧化物的形式被成功负载在柠条生物炭炭基骨架上.结合元素分析与 SEM 图,可以确定 Al 被修饰到 NB 上.

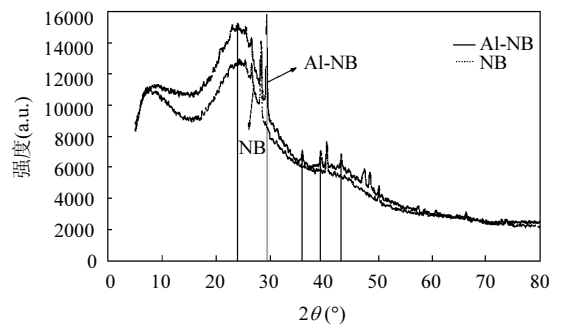


图 2 Al 改性柠条生物炭前后的 XRD

Fig.2 XRD patterns of NB and Al-NB

**2.2 最佳改性比例的 Al-NB 生物炭的确定**

由图 3 可见,原始 NB(即 Al-NB 0:1)对 P 的吸附最大为 1.38mg/g,而 Al 改性处理的柠条生物炭,无论何种改性比例,吸附量均明显高于未改性的原始 NB.6 种 Al-NB 对 P 的平均吸附量为 10.84mg/g,是未改性 NB 的 7.86 倍,且随着铝炭比

的增大,Al-NB 对 P 的吸附量呈增大趋势,直到铝炭比为 0.2:1 时,吸附量达到最大,此时对 P 的吸附量为 11.52mg/g,是未改性 NB 的 8.35 倍.当铝炭比继续增大(Al-NB 0.27:1)时,吸附量下降,这意味着过高的  $Al^{3+}$  改性比例不利于吸附,主要因为高浓度的  $Al^{3+}$  会在表面吸附和液膜扩散完之后,在颗粒内扩散,占据了吸附点位,与 P 产生了竞争吸附;此外,进入颗粒内的  $Al^{3+}$  对于生物炭表面改性正电荷吸附 P 作用不大.因此 Al-NB 生物炭最佳改性比例为 0.2:1.

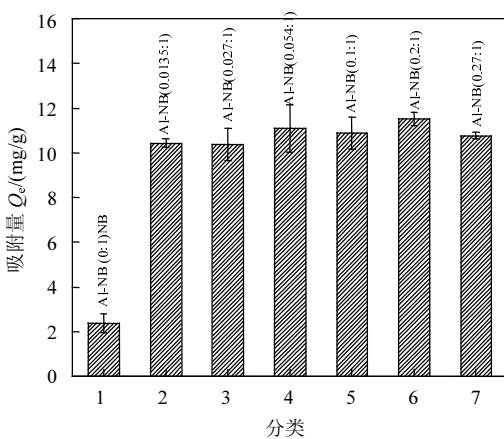


图3 不同改性比例的 Al-NB 对 P 吸附量的影响  
Fig.3 Effect of Al-NB with different modification ratio on the adsorption capacity of P

### 2.3 Al-NB 生物炭对 P 的等温吸附过程

由图 4 可见,Al-NB 随着 P 浓度的增加,吸附量也随之增加.在低初始 P 浓度为 1~20mg/L 范围时,吸附平衡的浓度范围在 0.07~4.82mg/L 之间,吸附曲线陡峭,P 吸附量呈直线快速增加趋势,由 0.46mg/g 增加到 7.59mg/g.当初始 P 浓度范围为 50~200mg/L 时,平衡液中 P 浓度从 26.82mg/L 增长到 160.11mg/L,而吸附量从 11.59mg/g 缓慢增加到 19.94mg/g,最后吸附趋于稳定,达到吸附平衡.吸附曲线呈现先快后慢,这主要是因为吸附点位和吸附过程的进行所影响<sup>[13]</sup>.

利用四种等温吸附模型进行数据拟合,拟合曲线及相关参数由图 4 和表 4 所示.Langmuir 和 Freundlich 方程的拟合优度  $R^2$  均大于 0.9,明显优于 Temkin 和 D-R 模型.Langmuir 和 Freundlich

方程的  $R^2$  极其接近,虽然 Freundlich 方程的  $R^2$  稍大 0.005,但由 Langmuir 模型计算的理论最大吸附量(19.97)与试验所得数据(19.94)相差不大,说明 Al-NB 对 P 的吸附更符合 Langmuir 模型,这意味着吸附过程近似单分子层吸附.进一步研究发现,Li 等<sup>[16]</sup>在研究 Mg/Al 改性生物炭吸附 P 时得出 Langmuir 模型是最符合的等温模型,此外,Chen 等<sup>[26]</sup>和 Wang 等<sup>[32]</sup>也得出相似的结果;其研究中对多种方法改性生物炭,发现改性生物炭对 P 的吸附几乎都更符合 Langmuir 模型的拟合.这可能是因为  $Al^{3+}$  被先吸附固定在原始生物炭表面,将生物炭表面负电荷改性为正电荷;然后 P 以单分子层方式被吸附在 Al-NB 表面,主要是由  $Al^{3+}$  异性电荷吸附所致.

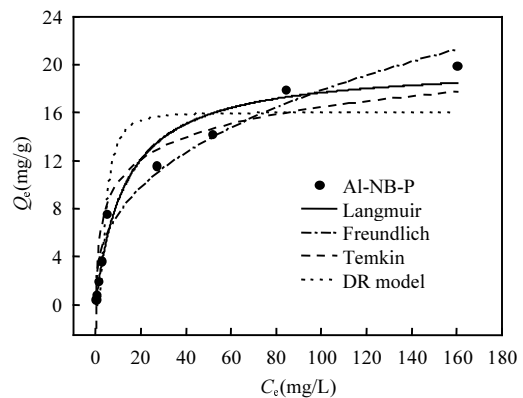


图4 Al-NB 对 P 等温吸附曲线  
Fig.4 Isotherm adsorption of Al-NB biochar for P

在 Langmuir 模型中, $Q_m$  为理论最大吸附量为 19.97mg/g,比真实最大吸附量 19.34mg/g 稍大;由表 4 中参数  $a$ ,和初始浓度  $C_0$  值计算得出  $R_L$  为 0.06~0.86,表明 P 在 Al-NB 生物炭上的吸附为有益吸附.在 Freundlich 吸附模型中, $n$  等于 2.68 大于 2,说明 Al-NB 对 P 吸附强度较高.本试验中 Temkin 模型拟合优度  $R^2$  较高,说明 Al-NB 对 P 的吸附主要是化学吸附.由表 3 看出,Al-NB 对 P 吸附能  $E$  为 8.42kJ/mol,说明吸附行为以化学吸附为主,这与上文 Temkin 模型相互印证. $Q_0$  为单位最大吸附量,这与 Langmuir 方程中  $Q_m$  有相似含义,两者之间变化不大.

表 4 Al-NB 对 P 等温吸附模型拟合参数

Table 4 Isothermal adsorption fitting parameters of Al-NB for P

生物炭类型	Langmuir			Freundlich			Temkin			D-R model		
	$a$	$Q_m(\text{mg/g})$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$A$	$B$	$R^2$	$Q_0(\text{mmol/g})$	$E(\text{kJ/mol})$	$R^2$
Al-NB	0.08	19.97	0.964	3.21	2.68	0.969	4.26	2.72	0.902	17.05	8.42	0.880

## 2.4 Al-NB 生物炭对 P 的吸附动力学过程

吸附 P 的动力学过程如图 5 所示.随着吸附时间的增加,Al-NB 生物炭对 P 的吸附大致表现为开始时吸附速率很快,大量吸附,然后曲线慢慢变缓,接着再快速吸附-缓慢吸附,最后达到吸附平衡,在 48h 时出现部分解吸现象,吸附量稍微降低.可以明显看出,Al-NB 生物炭对 P 的吸附较缓慢,吸附 5h 时,吸附量仅达饱和吸附量的 49%,随着吸附时间的增长,吸附量持续增加,吸附 10h 时,吸附量才到饱和吸附量的 89.7%,直到 24h 时才达到饱和吸附,逐渐趋于吸附平衡.

利用四种吸附动力学方程拟合的模型参数由表 5 列出.可知,准一级动力学方程、准二级吸

附动力学方程和 Elovich 模型的拟合优度  $R^2$  均大于 0.9,而准一级动力学方程计算出的平衡浓度 (12.06mg/g)与试验值(11.96mg/g)基本相似,且  $R^2$  也相对较高,说明该模型适合用于描述 Al-NB 对 P 的吸附动力学过程.准一级动力学方程基于假定吸附受扩散步骤的控制,吸附速率正比于平衡吸附量与  $t$  时刻吸附量的差值,用于描述主要通过边界扩散完成的单层吸附,这与 Langmuir 模型解释的单分子层吸附类似,可见 P 以单分子层方式被吸附在 Al-NB 表面,主要是由  $\text{Al}^{3+}$  异性电荷吸附所致.这与 Wang 等<sup>[32]</sup>报道  $\text{La}_2\text{O}_3$  改性修饰橡木生物炭对 P 的吸附结果一致.Ren 等<sup>[33]</sup>研究生物炭吸附 P 时也得到类似.

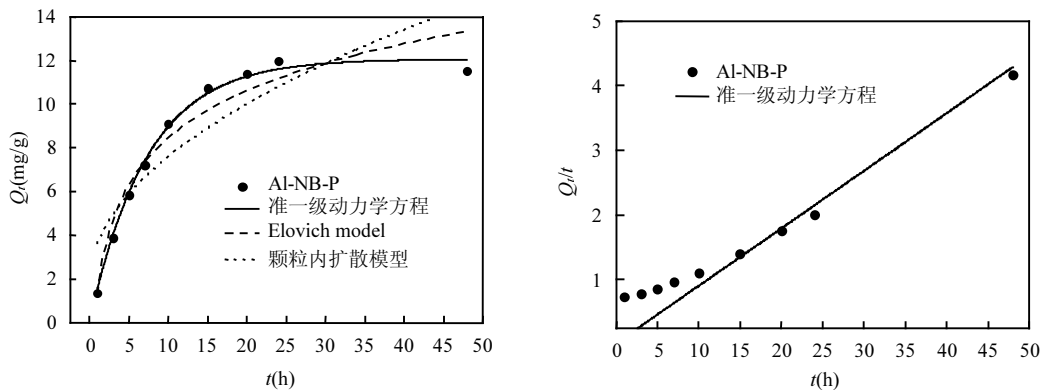


图 5 Al-NB 生物炭对 P 吸附动力学曲线

Fig.5 Adsorption Kinetics of Al-NB for P

表 5 Al-NB 生物炭对 P 等温吸附模型拟合参数

Table 5 Adsorption Kinetics fitting parameters of Al-NB for P

生物炭类型	准一级动力学			准二级动力学			Elovich 模型			颗粒内扩散		
	$Q_e(\text{mg/g})$	$k_1$	$R^2$	$Q_e(\text{mg/g})$	$k_2$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$	$k_i$	$C$	$R^2$
Al-NB	12.06	0.31	0.99	11.2	$6.6 \times 10^{-5}$	0.90	4.73	0.32	0.93	1.84	1.79	0.76

根据准二级动力学方程拟合参数,计算吸附速率  $h$ ,得到  $h$  为 0.008mg/(g·min),约每小时吸

附 0.5mg/g 的 P. Elovich 模型的拟合优度  $R^2$  较高,说明 Al-NB 在整个吸附过程中具有均匀分



布的表面吸附能,这很可能导致  $Al^{3+}$  被均匀吸附在生物炭表面,然后 P 被均匀的吸附在 Al-NB 表面。 $b$  值为解吸常数,Al-NB 对 P 的解吸常数为 0.32 较小,说明 Al-NB 对 P 的吸附较稳定,不容易解吸.对于颗粒内扩散模型,拟合直线没有过原点,则说明颗粒扩散不是唯一限速因素,还有表面吸附和液膜扩散共同控制吸附反应速率。 $C$  值为 1.79,说明 Al-NB 的边界层对 P 的吸附影响较小,这是因为 P 的吸附影响因素很单一,主要是 NB 较大的比表面积和  $Al^{3+}$ ;表现为均匀的表面单分子层吸附。

## 2.5 添加量对 Al-NB 吸附 P 的影响

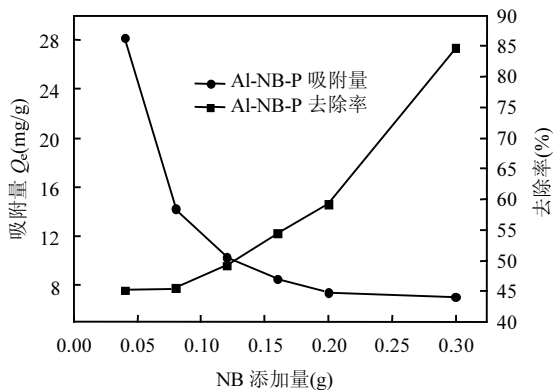


图6 添加量对 Al-NB 吸附 P 的影响

Fig.6 Effects of adsorbent dose on Al-NB adsorption of P

由图 6 可以看出,随着柠条生物炭添加量的增大,对 P 的吸附量不断减小,去除率逐渐增加.当添加量在 0.04~0.2g 时,去除率从 45% 快速增加,增幅高达 24%,添加量快速降低,直到 0.2g 时开始平缓.当添加量为 0.3g 时,去除率达到 85% 最高,吸附量也达到最低.这主要是由于吸附剂投加量的增加,总官能团数和有效的吸附点位增加,因此去除率也随之增加<sup>[34]</sup>;而吸附量随着吸附剂投加量的增加而减小,可能与吸附剂的溶解性、结合位点之间的静电感应和排斥作用有关<sup>[6]</sup>.此外,根据公式(1)和(2)推算,去除率= $m \times C_0 \times Q_e / V$ ,当溶液体积  $V$  和初始溶液浓度  $C_0$  一定时,若生物炭添加质量  $m$  增加,(去除率/ $Q_e$ )也相应增加;此时去除率增加则吸附量必然会减小.综上,确定 Al-NB 吸附 P 的最佳添加量为 0.125g/50mL,即为 2.5g/L;

即图 6 中,两条曲线的交汇点所对应的横坐标值。

## 2.6 pH 对 Al-NB 吸附 P 的影响

由图 7 可见,在  $pH=1\sim 4$  时,随着  $pH$  值的升高,Al-NB 对 P 的吸附量增加.当  $pH=4\sim 10$  时,Al-NB 对 P 的吸附量呈稳定状态,其中  $pH=7$  时,吸附量达到最大值 22.90mg/g.当  $pH=10\sim 12$  时,随着  $pH$  值的升高,Al-NB 对 P 的吸附量呈现减小趋势.这与马锋锋等<sup>[6]</sup>和唐登勇等<sup>[35]</sup>研究初始  $pH$  对生物炭吸附 P 的变化一致.根据  $H_3PO_4$  的酸解离平衡式和平衡解离常数可知, $pH$  为 6~8 时, $PO_4^{3-}$  主要以  $H_2PO_4^-$  和  $HPO_4^{2-}$  阴离子形式存在<sup>[36]</sup>,可与负载在柠条生物炭上的  $Al^{3+}$  发生吸附,随  $pH$  值的升高,柠条生物炭表面有机官能团的酸解度增加,且  $pH$  值的升高更有利于重金属离子水解,更容易吸附阴离子<sup>[35]</sup>.马锋锋等<sup>[6]</sup>认为随  $pH$  值的升高, $HPO_4^{2-}$  含量以数量级的倍数增加,胶体界面的电量增强,也是吸附量增加的原因.随着  $pH$  增大超过 10 时,溶液中  $OH^-$  浓度增加,与  $PO_4^{3-}$  产生了竞争,由于总的吸附位点是一定的,不利于吸附的进行,且溶液中的  $Al^{3+}$  发生沉淀作用,导致水溶液中  $Al^{3+}$  平衡浓度降低,Al-NB 生物炭表面正电荷减弱,P 的吸附量逐渐降低<sup>[6]</sup>.该吸附适应的  $pH$  范围较宽,这有利于柠条生物炭的实际应用。

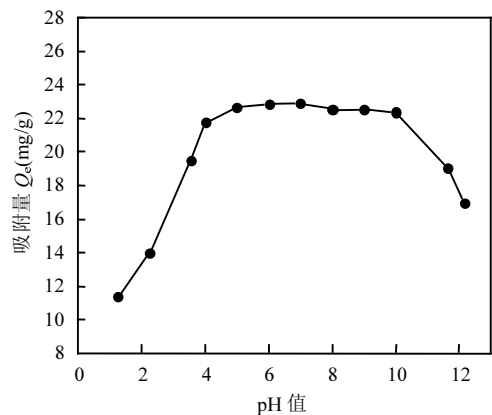


图7 初始 pH 对 Al-NB 吸附 P 的影响

Fig.7 Effects of initial pH on NB adsorption of P

由图 8 可以看出,在酸性范围时,平衡  $pH$  大于初始  $pH$  值,点在对角线之上,这说明添加了 Al-NB 吸附 P 后,溶液的  $pH$  值升高了.在碱性

范围内,平衡 pH 小于初始初始 pH 值,点在对角线之下,这说明添加了 Al-NB 吸附 P 后,溶液的 pH 值降低了.可以判断出,添加了 Al 改性柠条生物炭后,吸附 P 时,溶液的 pH 值有向中性范围倾靠的趋势,起到一定的缓冲作用.笔者认为这很可能是因为 Al 是两性物质,在酸碱平衡中十分活跃,起到了酸碱缓冲剂的作用,而 Al-NB 在结构上存在  $Al^{3+}$ ,在性质上保留了 Al 的两性.

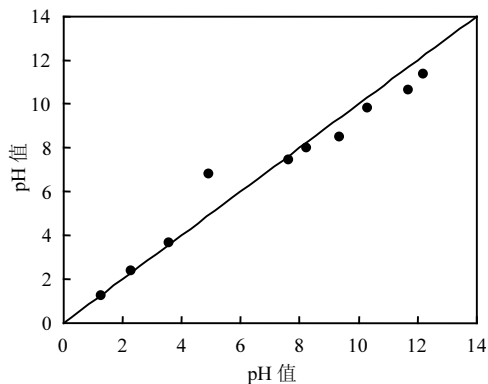


图8 Al-NB 吸附 P 前后 pH 值对比

Fig.8 Effect of solution initial pH on equilibrium solution pH

### 3 讨论

#### 3.1 Al-NB 对 P 的吸附机制探讨

Al-NB 吸附 P 前后的 FTIR 谱图如图 9 所示,经过基线校正处理.可以看出, $3418cm^{-1}$  处的  $-OH$  基共振峰明显减弱,说明  $-OH$  基被 P 占据,分子内  $-OH$  中的分子氢键作用力减弱;因为羟基在吸附剂上是共价键存在,并不是离子,所以羟基交换一般认为是配体交换过程,可见配体交换存在于生物炭吸附 P 过程中<sup>[16]</sup>; $557cm^{-1}$  处和  $630cm^{-1}$  处的  $Al-O$  吸收共振峰也明显减弱,说明  $Al-O$  基参与了 P 的吸附过程,Li 等<sup>[16]</sup>也有此处官能团吸附 P 的报道.加之,Al-NB 吸附 P 后  $717cm^{-1}$  处的峰向  $730cm^{-1}$  处偏移转化, $973cm^{-1}$  处的峰完全消失, $903cm^{-1}$  处的峰开始减弱;在  $1053cm^{-1}$  处出现了一个很强的不对称峰,这个峰是  $P-O$  基( $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$  和  $H_2PO_4^-$  均有可能存在),这意味着 P 通过潜在的单原子螯合配位和双齿颗粒内表面络合作用,被强烈的吸附在重金属

氧化物表面( $Al-O$ ),Nero 等<sup>[37]</sup>,Li 等<sup>[38]</sup>,Novillo 等<sup>[39]</sup>和 Li 等<sup>[16]</sup>均有类似的报道.另一方面,在  $1053cm^{-1}$  处的旁边,可以清晰的看到  $1130cm^{-1}$  的肩峰,Nero 等<sup>[37]</sup>和 Li 等<sup>[38]</sup>认为出现这种现象主要是因为球外(颗粒外)表面络合作用的产生所致,例如  $HPO_4^{2-}$  或  $H_2PO_4^-$  被 Al-NB 表面正电荷吸引. $1384cm^{-1}$  处的  $N-O$  伸缩峰发生改变,这说明 Al-NB 表面的一些阴离子( $NO_3^-$ )被释放出来,与  $HPO_4^{2-}$  或  $H_2PO_4^-$  等阴离子进行交换,所以 Al-NB 吸附 P 之后此处峰强烈显示出来.

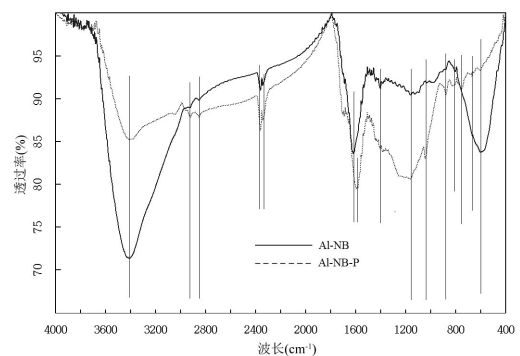


图9 Al-NB 生物炭吸附 P 前后 FTIR 谱图对比

Fig.9 FTIR spectrograms of Al-NB before and after the absorption for P

其次,在  $1396cm^{-1}$  处的  $NH_4^+$  因为异性电荷吸引作用,可以吸附 P,所以此处的峰发生右移,且此处的峰变的更高,更为明显. $2280cm^{-1}$  左右的脂肪类  $C-H$  和  $C=O$  基和  $2900cm^{-1}$  左右的甲基峰增强,这可能是因为 Al-NB 表面此处结合的  $Al^{3+}$  与 P 发生吸附,浓度降低,柠条生物炭自身的官能团被重新释放所致.基于以上分析,P 被 Al-NB 吸附的机制主要包括:静电吸附作用(主要是带正电荷的金属氧化物与含 P 阴离子吸附, $NH_4^+$  的电荷吸附作用),配体交换(羟基),P 与阴离子( $NO_3^-$ )交换,颗粒内表面络合作用等.

#### 3.2 不同改性方法制备的生物炭对 P 的吸附能力差异

统计不同改性方法制备的各类生物炭对 P 吸附的相关报道,整理出表 6.通过对比发现,本文研究的 Al 改性柠条生物炭对 P 的吸附效果普遍

高于未改性的生物炭(各类不同源材料制备),Fe 改性生物炭和 Mg 改性芦苇/互花米草生物炭,低于其他 Mg 或者化学方法改性制备的生物炭.结合表 2 可以发现,柠条制备成生物炭后,多点 BET 比表面积增大了 69.6 倍,吸附总孔体积也相应的增加,呈介孔状态<sup>[40]</sup>.综合平衡时间,制备温度,改性方法难易程度及成本等因素来看,Al-NB 有一定的应用价值.

表 6 不同改性生方法制备的生物炭对 P 的吸附性能力比较

Table 6 Comparison of sorption capacity of Al-NB with selected biochars derived from different materials and modified method for P

生物炭制备源	制备温度(°C)	平衡时间(h)	最大吸附量(mg/g)	来源
水葫芦	400	12	2.91	[41]
秸秆	400	12	2.7	[41]
竹子	400	12	2.47	[41]
核桃壳	400	12	2.22	[41]
松针	400	12	2.34	[41]
柠条	650	24	1.38	本研究
20%的 MgO 改性甘蔗	550	24	398.71	[16]
Fe 改性小麦秸秆(铁炭比 0.7:1)	360	4	16.58	[42]
Fe 改性小麦秸秆(铁炭比 0.85:1)	400	3	18.59	[43]
Fe/Ca 改性小麦秸秆(铁炭比为 0.98,钙炭比为 1.2)	600	3	22.17	[43]
Al 改性竹炭	750~800	24	10.00	[22]
Fe 改性小麦秸秆(铁炭比 0.56:1)	400	2	10.01	[3]
Fe 改性芦苇(铁炭比 0.012:1)	350	24	0.66	[35]
磁铁矿改性橘子皮	700	20	1.24	[26]
Fe 改性棉杆	350	24	0.963	[33]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 改性修饰橡木	500	4	142.7	[32]
电化学修饰韩国海藻	450	24	31.28	[44]
统计学优化的电化学修饰韩国海藻	584.1	24	460.3	[45]
2:1Mg/Al 双氢氧化物改性甘蔗	550	24	53.39	[16]
3:1Mg/Al 双氢氧化物改性甘蔗	550	24	72.05	[16]
4:1Mg/Al 双氢氧化物改性甘蔗	550	24	81.83	[16]
Mg 改性芦苇(镁炭比 0.48:1)	600	24	8.52	[24]
Mg 改性互花米草(镁炭比 0.36:1)	600	24	9.21	[24]
Al 改性柠条(铝炭比 0.02:1)	650	24	19.97	本研究

注:表中的最大吸附量取实际吸附量或者Langmuir模型计算理论最大吸附量两者中的最大值.

## 4 结论

4.1 Al-NB 生物炭最佳改性比例为 0.2:1,是未改性 NB 的 8.35 倍.Langmuir 模型能够很好的描述柠 Al-NB 对 P 的等温吸附过程,这说明吸附过程主要是近似单分子层的吸附,且为有益吸附;Al-NB 对 P 的吸附动力学符合准一级动力学模型,说明其吸附通过边界扩散完成的单层吸附,结合其他模型来看,颗粒内扩散与表面吸附和液膜扩散等共同控制吸附反应速率.

4.2 Al-NB 对 P 的理论最大吸附量为 19.97mg/

g,平衡时间为 24h.随着添加量的增大,Al-NB 对 P 的吸附量不断减小,去除率逐渐增加,2.5g/L 为最佳添加量,pH 在 4~10 时 Al-NB 对 P 的吸附效果良好,当 pH=7 时,达到最佳;吸附 P 后,溶液的 pH 值有向中性范围倾靠的趋势,Al-NB 起到一定的缓冲作用.

4.3 P 被 Al-NB 吸附的机制主要包括:静电作用(主要是带正电荷的金属氧化物与含 P 阴离子吸附,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的电荷吸附作用),配体交换(羟基),与阴离子(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)交换,颗粒内表面络合作用等.

4.4 Al 改性柠条生物炭对 P 的吸附效果普遍高

于未改性的生物炭和 Fe 改性生物炭,低于 Mg 或者其他方法改性制备的生物炭,具有一定的应用价值.

#### 参考文献:

- [1] Yao Y, Gao B, Chen J J, et al. Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer [J]. *Environmental science & technology*, 2013,47(15):8700-8708.
- [2] 吴慧芳,胡文华.聚合氯化铝污泥吸附除磷的改性研究 [J]. *中国环境科学*, 2011,31(8):1289-1294.
- [3] 蒋旭涛,迟杰.铁改性生物炭对磷的吸附及磷形态的变化特征 [J]. *农业环境科学学报*, 2014,33(9):1817-1822.
- [4] Smith V H. Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2003,10(2):126-139.
- [5] Boujelben N, Bouzid J, Elouear Z, et al. Phosphorus removal from aqueous solution using iron coated natural and engineered sorbents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008,151(1):103-110.
- [6] 马锋锋,赵保卫,钟金魁,等.牛粪生物炭对磷的吸附特性及其影响因素研究 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(4):1156-1163.
- [7] 孙海军,马彦房,曹学鸿,等. Al/Zn 改性竹炭去除水体中  $\text{PO}_4^{3-}$  离子及影响因素的研究 [J]. *水处理技术*, 2017,43(8):40-43.
- [8] Altmann J, Rehfeld D, Träder K, et al. Combination of granular activated carbon adsorption and deep-bed filtration as a single advanced wastewater treatment step for organic micropollutant and phosphorus removal [J]. *Water research*, 2016,92:131-139.
- [9] Chen T H, Wang J Z, Wang J, et al. Phosphorus removal from aqueous solutions containing low concentration of phosphate using pyrite calcinate sorbent [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015,12(3):885-892.
- [10] 万霞,梅昌良,何俐臻,等.磁性生物炭的制备、表征及对磷的吸附特性 [J]. *安全与环境学报*, 2017,17(3):1069-1075.
- [11] 胡菲菲,何丕文.不同热解温度制备的鸡粪生物炭对废水中磷的吸附 [J]. *湖北农业科学*, 2014,53(8):1774-1778.
- [12] Ma Z H, Li Q, Yue Q Y, et al. Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011,171(3):1209-1217.
- [13] 王彤彤,马江波,曲东,等.两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机理研究 [J]. *环境科学*, 2017,38(5):2161-2171.
- [14] Ok Y S, Chang S X, Gao B, et al. SMART biochar technology—a shifting paradigm towards advanced materials and healthcare research [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2015,4: 206-209.
- [15] Wang T T, Stewart C E, Ma J B, et al. Applicability of five models to simulate water infiltration into soil with added biochar [J]. *Journal of Arid Land*, 2017,9(5):701-711.
- [16] Li R, Wang J J, Zhou B, et al. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios [J]. *Science of the Total Environment*, 2016,559:121-129.
- [17] Han Y T, Cao X, Ouyang X, et al. Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: effects of production conditions and particle size [J]. *Chemosphere*, 2016,145:336-341.
- [18] Mohan D, Sarswat A, Ok Y S, et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review [J]. *Bioresource technology*, 2014,160:191-202.
- [19] Mukherjee A, Zimmerman A R, Harris W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars [J]. *Geoderma*, 2011,163(3/4):247-255.
- [20] Namasivayam C, Sangeetha D. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl<sub>2</sub> activated coir pith carbon [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2004,280(2):359-365.
- [21] Yao Y, Gao B, Zhang M, et al. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil [J]. *Chemosphere*, 2012,89(11):1467-1471.
- [22] 余国文,章北平,丁兴辉.铝改性竹炭的磷吸附性能研究 [J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2015,43(10):117-122.
- [23] Yaghi N, Hartikainen H. Enhancement of phosphorus sorption onto light expanded clay aggregates by means of aluminum and iron oxide coatings [J]. *Chemosphere*, 2013,93(9):1879-1886.
- [24] 孟庆瑞,崔心红,朱义,等.载氧化镁水生植物生物炭的特性表征及对水中磷的吸附 [J]. *环境科学学报*, 2017,37(8):2960-2967.
- [25] Wang C H, Gao S J, Wang T X, et al. Effectiveness of sequential thermal and acid activation on phosphorus removal by ferric and alum water treatment residuals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011,172(2):885-891.
- [26] Chen B, Chen Z, Lv S. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate [J]. *Bioresource technology*, 2011,102(2):716-723.
- [27] Zhang M, Gao B, Yao Y, et al. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012,210: 26-32.
- [28] 公丕涛.柠条生物炭生产及其对半干旱地区土壤微生态环境的影响 [D]. 北京:中国林业科学研究院, 2014.
- [29] 鲍士旦.土壤农化分析(第三版) [M]. 北京:中国农业出版社, 2003.
- [30] 常春,王胜利,郭景阳,等.不同热解条件下合成生物炭对铜离

- 子的吸附动力学研究 [J]. 环境科学学报, 2016,36(7):2491-2502.
- [31] Mohan D, Sarswat A, Ok Y S, et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review [J]. *Bioresour Technol*, 2014,160(5):191-202.
- [32] Wang Z, Guo H, Shen F, et al. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), and phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) [J]. *Chemosphere*, 2015,119:646-653.
- [33] Ren J, Li N, Li L, et al. Granulation and ferric oxides loading enable biochar derived from cotton stalk to remove phosphate from water [J]. *Bioresour Technol*, 2015,178:119-125.
- [34] Pelleri F M, Giannis A, Kalderis D, et al. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012,96(1):35-42.
- [35] 唐登勇,黄越,胥瑞晨,等.改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征 [J]. 环境科学, 2016,37(6):2195-2201.
- [36] Chen N, Feng C, Zhang Z, et al. Preparation and characterization of lanthanum(III) loaded granular ceramic for phosphorus adsorption from aqueous solution [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012,43(5):783-789.
- [37] Nero M D, Galindo C, Barillon R, et al. Surface reactivity of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , and mechanisms of phosphate sorption: In situ, ATR-FTIR spectroscopy and  $\zeta$ , potential studies [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2010,342(2):437-444.
- [38] Li W, Pierre-Louis A M, Kwon K D, et al. Molecular level investigations of phosphate sorption on corundum ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) by  $^{31}\text{P}$  solid state NMR, ATR-FTIR and quantum chemical calculation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013,107:252-266.
- [39] Novillo C, Guaya D, Avendaño A A P, et al. Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions [J]. *Fuel*, 2014,138:72-79.
- [40] Hverett D H. IUPAC manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units [J]. *Pure and applied chemistry*, 1972,31(4):579-638.
- [41] 代银分,李永梅,范茂攀,等.不同原料生物炭对磷的吸附-解吸能力及其对土壤磷吸附解析的影响 [J]. 山西农业大学学报:自然科学版, 2016,36(5):345-351.
- [42] 李际会.改性生物炭吸附硝酸盐和磷酸盐研究 [D]. 北京:中国农业科学院, 2012.
- [43] 李际会.小麦秸秆炭改性活化及其氮磷吸附效应研究 [D]. 北京:中国农业科学院, 2015.
- [44] Jung K W, Hwang M J, Jeong T U, et al. A novel approach for preparation of modified-biochar derived from marine macroalgae: dual purpose electro-modification for improvement of surface area and metal impregnation [J]. *Bioresour Technol*, 2015, 191:342-345.
- [45] Jung K W, Jeong T U, Kang H J, et al. Preparation of modified-biochar from *Laminaria japonica*: Simultaneous optimization of aluminum electrode-based electro-modification and pyrolysis processes and its application for phosphate removal [J]. *Bioresour Technol*, 2016,214:548-557.
- 作者简介:** 王彤彤(1993-),男,甘肃天水人,助理工程师,硕士,研究方向为土壤污染与修复.发表论文 13 篇.